Ueber
EINIGE ZERSETZUNGEN
TERTIAERER
ALKYLJODÜRE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET
DER
K. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
VORGELEGT VON

CARL BAUER
AUS
WIESBADEN.

WÜRZBURG.
BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1883.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. WISLICENUS, spreche ich für seine mir stets bewiesene freundliche Gesinnung und die bei vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank aus.

Die Ermittlung der Bindungsenergie gewisser Elemente oder Atomgruppen an organischen Resten ist das Ziel zahlreicher chemischer Forschungen gewesen, die sehr interessantes Material zur Beurtheilung der Struktur isomerer Radikale zu Tage gefördert haben.

So hat *Menschutkin* (Annalen der Chemie Band 195, 197) in seinen systematisch angestellten, ausserordentlich zahlreichen Untersuchungen „über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether“ auf den ganz enormen Unterschied aufmerksam gemacht, der sich bei seinen Beobachtungen über die Geschwindigkeit und die Endgrenze der Aetherifikation der Alkohole verschiedener Struktur zeigt.

Namentlich in Bezug auf die Anfangsgeschwindigkeit, d. h. die in Prozenten ausgedrückte Menge des in der ersten Stunde der Einwirkung gebildeten Esters ist das Verhalten isomerer Alkohole so verschieden, dass der genannte Forscher in diesem Umstande ein charakteristisches Merkmal für primäre, sekundäre oder tertiäre Stellung der Hydroxylgruppe erblickt.

So sei z. B. angeführt, dass die Anfangsgeschwindigkeiten bei der Aetherifikation dreier isomerer Butylalkohole mittelst Essigsäure folgende Zahlen ergeben:

Primärer Butylalkohol	46.85
Sekundärer	22.56
Tertiärer	1.5

Auch die Endgrenze der Aetherifikation ist von *Menschutkin* als ein Charakteristikum für die Struktur angesehen worden, nur ist hiebei zu bemerken, dass bei primären und sekundären Alkoholen der Grenzunterschied kein allzu bedeutender ist, während dagegen bei tertiären eine Dissociation des gebildeten Esters in Alkylen und freie Säure eintritt.

Ebenso constatirt *Wislicenus* (Annalen d. Chemie Bd. 112 pag. 239) in seinen Untersuchungen „über die Haftenergie der Halogene und des Natriums an organischen Resten" eine auffallende Differenz im Verhalten verschieden constituirter Alkylhalogene dem Natrium-Acetessigester gegenüber, indem er unter sonst analogen Umständen die Zeitdauer bis zur vollständigen Umsetzung der angewendeten Ingredienzien in Vergleich bringt.

Während z. B. primäres Propyljodür sich mit Natriumacetessigester in 155 Minuten umsetzt, bedarf das sekundäre, um dasselbe Resultat zu erzielen, 440 Minuten.

Noch deutlicher tritt der Einfluss der Struktur bei der Versuchsreihe mit isomeren Butyljodüren hervor. Primäres Isobutyljodür braucht zur vollständigen Umsetzung 830 Minuten, während das sekundäre nur eine äusserst geringe und das tertiäre selbst nach dreitägigem Kochen gar keine Spur der gewünschten Einwirkung zeigt.

Der genannte Forscher kommt deshalb zu dem Schlusse, dass dem Natriumacetessigester gegenüber unter den Verbindungen desselben Halogens mit isomeren Radikalen die primären die geringsten, die tertiären die grössten Haftenergien haben.

Endlich hat *Dobbin* durch seine Versuche mit primärem und tertiärem Isobutyljodür (Inaug.-Diss. Würzburg

1880) die bisher bekannten Erfahrungen bestätigt, indem Natrium dem Ersteren gegenüber sich als ein sehr lebhaftes, dem Letzteren aber gegenüber als ein ziemlich träges Agens zeigte.

Neu war bei seinen Versuchen die interessante Thatsache, dass er bei dem tertiären Butyljodür eine ganz auffallend leichte Beweglichkeit des Jodatoms einem negativen Reste gegenüber konstatieren konnte.

Er zeigte nämlich, dass tertiäres Butyljodür — mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion gebracht — sich innerhalb 2—3 Tagen in demselben auflöst und Alkohol uud Jodwasserstoffsäure als Produkte der Einwirkung liefert, indem Jod und Hydroxyl ihre Plätze vertauschen.

Dies erste Beispiel so leicht verlaufender Zersetzung eines Alkyljodürs legte die Vermutung nahe, dass andere tertiäre Jodüre ein analoges Verhalten zeigen dürften.

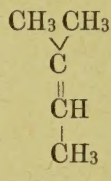
Um nun einesteils diese Voraussetzung auf ihre Richtigkeit zu prüfen und andernteils zu versuchen, ob sich auch andere Reste mit ähnlicher Leichtigkeit einführen lassen würden, war auf Veranlassung von Herrn Professor *Wislicenus* vorliegende Arbeit unternommen worden.

Das für meine Versuche nothwendige tertiäre Isobutyljodür, welches mir Herr Professor *Wislicenus* freundlichst zur Verfügung stellte, war im hiesigen Laboratorium aus primären Isobutylalkohol nach dem *Butlerow*'schen Verfahren bereitet worden. Das tertiäre Amyljodür stellte ich selbst aus gewöhnlichem käuflichem Amylen dar, indem ich mich im Allgemeinen an die Vorschriften hielt, die *Wischnegradsky* (Annalen d. Chemie Bd. 190 p. 328) der in seiner Abhandlung „über verschiedene Amylene und Amylalkohole“ gibt.

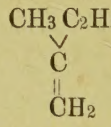
Darstellung des tertiären Amyljodürs.

In dem gewöhnlichen käuflichen Amylen sind nach der oben citirten Arbeit von *Wischnegradsky* jedenfalls 3 verschiedene Isomere enthalten, zu denen vielleicht noch ein viertes nach Versuchen *Eltekow's* (Ber. der deutschen chem. Gesellschaft X 1904) hinzukommt. Es sind dies

1. das Trimethylaethylen



2. das unsymetrische Methyläthyläthylen oder β-Methylbutylen

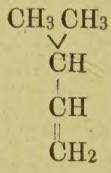


3. das Normal-Propylaethylen

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH = CH_2$$

und

4. das Isopropyläthylen



Von den Amylenen 1 und 2 kann man nun leicht, wie aus dem Folgenden ersichtlich sein wird, zu dem tertiären Amylalkohol und von diesem zu dem entsprechenden Jodür kommen.

Schüttelt man nämlich das gewöhnliche Amylen mit Schwefelsäure von einem gewissen Verdünnungsgrade bei genügend erniedrigter Temperatur, so lösen sich die oben erwähnten Amylene 1 und 2 auf, während die beiden

übrigen vollständig unangegriffen bleiben. Die Schwefelsäure lagert sich nämlich in der Weise an, dass der negative Bestandteil das wasserstoffärmste von den beiden durch doppelte Bindung verketteten Kohlenstoffatomen aufsucht. Auf diese Weise bildet sich direkt das saure Sulfat des tertiären Amylalkohols und zwar ein und dasselbe aus *beiden* Amylenen:

$$1.\quad \begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \quad\vee \\ \quad C \\ \quad\| \\ \quad CH(CH_3) \end{array} + HO.SO_2\text{-}OH = \begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \quad\vee \\ \quad C\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH \\ \quad| \\ \quad C_2H_5 \end{array}$$

$$2.\quad \begin{array}{l} CH_3\,C_2H_5 \\ \quad\vee \\ \quad C \\ \quad\| \\ \quad CH_2 \end{array} + HO.SO_2.OH = \begin{array}{l} CH_3\,C_2H_6 \\ \quad\vee \\ \quad C\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH \\ \quad| \\ \quad CH_3 \end{array}$$

Zersetzt man dieses saure Sulfat mit Alkali, so erhält man direkt den tertiären Amylalkohol:

$$\begin{array}{l} CH_3\,C_2H_5 \\ \quad\vee \\ \quad C\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH \\ \quad| \\ \quad CH_3 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CH_3\,C_2H_5 \\ \quad\vee \\ \quad C\text{-}OH \\ \quad| \\ \quad CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} K_2SO_4 \\ \\ H_2O \end{array}$$

Bei der nun folgenden Ausführung wurde das käufliche Amylen (500 g) mit der doppelten Menge verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) in einem Mischcylinder, der etwa zu $^1/_3$ gefüllt war, unter steter Abkühlung durch eine Kältemischung sehr heftig geschüttelt.

Die Amylenschicht verringerte sich langsam, so dass nach $1^1/_2$ — 2 Stunden etwa die Hälfte verschwunden war. Längeres Schütteln hatte keinen Erfolg mehr. Die gebildete Amylschwefelsäure wurde von dem unveränderten Amylen getrennt und in einem dünnen Strahl in Eiswasser gegossen. Die saure Flüssigkeit wurde nun in einer Retorte mit einer ziemlich starken wässrigen Alkalilösung übersättigt. Durch die bei der Neutralisation entstandene Wärme kam der Alkohol zum Sieden und destillirte zum

grössten Teile über. Zum Schlusse wurde noch so lange erwärmt, bis nur noch Wasser überging.

Der abdestillirte Alkohol wurde anfangs mit Kaliumkarbonat, später mit Baryumoxyd getrocknet und fractionirt. Nach mehrmaliger Destillation siedete die Hauptmenge, die ungefähr 250 g betrug, bei $101^0 - 102^0$. (Siedepunkt des tertiären Amylalkohols = $102{,}5^0$).

Das entsprechende Jodür erhielt ich durch Sättigen des Alkohols mit Jodwasserstoffsäure unter Abkühlung. Das mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknete Produkt wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Nach mehrmaliger Rektifikation zeigte die Hauptmenge — circa 500 g — den verlangten Siedepunkt $127 - 128^0$, in welchem Zustande sie zu den nachfolgenden Versuchen verwendet wurde.

I. Einwirkung von Wasser auf tertiäres Amyljodür.

87 g tertiäres Amyljodür wurden mit 110 g Wasser in einem Kölbchen zusammgengebracht. Schon nach dem ersten Umschütteln nahm das Wasser saure Reaktion an, ein Zeichen, dass die Bildung von Jodwasserstoffsäure und damit die Umsetzung begonnen hatte. Bei fortdauerndem Schütteln machte sich auch der Geruch nach tertiärem Amylalkohol ganz deutlich bemerkbar, während die saure Reaktion stetig zunahm.

Wurde die Reaktionsmasse einen Moment der Ruhe überlassen, so schied sich die kleinere Jodürschicht unten ab, während sich das Wasser darüber ansammelte. Plötzlich jedoch nach einstündigem, anhaltendem Schütteln erfolgte ein Umschwung, indem sich von nun an die grössere, stark sauer reagirende Wasserschicht unten befand, während obenauf der gebildete tertiäre Amylalkohol schwamm.

Obgleich jetzt wohl schon der grösste Theil des Jodürs zersetzt war, so wurde dennoch das Schütteln eine halbe Stunde fortgesetzt, um eine möglichst vollständige Umwandlung zu erzielen.

Die untere Schicht, welche sich als Wasser und Jodwasserstoffsäure erwies, wog 157,5 g (Theorie = 158,3 g), während die obere, aus tertiärem Amylalkohol bestehend, 38 g Gewicht zeigte, (Theorie = 38,7 g).

Man ist also berechtigt, diese Umsetzung eine quantitative zu nennen.

Es blieb jetzt noch zu beweisen, dass die obere Schicht wirklich aus tertiärem Amylalkohol bestand.

Zuerst galt es, eine ganz geringe Menge aufgelösten Amyljodürs, welches sich durch weiteres Schütteln mit Wasser nicht entfernen liess, zu zerstören, was durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler mit sehr verdünnter Natronlauge gelang. Der so gereinigte Alkohol wurde wie früher mit Kaliumkarbonat und Bariumoxyd getrocknet und fraktionirt. Der grösste Teil des Produkts ging bei 99—102° über. Nach mehrmaliger Rektifikation wurde die bei 102° aufgefangene Menge einer Elementaranalyse unterworfen, welche die für $C_5H_{12}O$ stimmende Zahlen ergab.

I. 0,1085 g Substanz gab 0,1387 g H_2O u. 0,2724 g CO_2.
II. 0,1019 „ „ „ 0,1261 „ „ „ 0,2541 „ „

	Berechnet:	Gefunden:	
	für $C_5H_{12}O$	I.	II.
C	68,18%	68,47	68,01%
H	13,64%	14,20	13,75%
O	18,18%	—	—
	100,00%		

Es ist also hiemit bewiesen, dass die Einwirkung des Wassers auf tertiäres Amyljodür derjenigen auf tertiäres Butyljodür vollständig analog verläuft und dass das Jodatom

im ersteren sich noch weit leichter durch die Hydroxylgruppe substituiren lässt, als dasjenige im tertiären Butyljodür.

II. Einwirkung von primären Alkoholen auf tertiäre Alkyljodüre.

Nachdem durch die vorhergegangenen Versuche eine so leichte Substituirbarkeit des Jodatoms tertiärer Alkyljodüre durch die Hydroxylgruppe konstatirt war, hatte es ein gewisses Interesse, zu erfahren, wie sich die erwähnten Jodüre anderen Sauerstoffverbindungen gegenüber verhalten würden. Zunächst studierte ich die Einwirkung eines primären Alkohols, und zwar wurde Methylalkohol gewählt, um möglichst grosse Siedepunkts-Differenzen zwischen den angewendeten Ingredienzien und den entstehenden Produkten zu erreichen und damit die vollständige Reinigung der letzteren zu erleichtern.

Es sind hiebei zwei Fälle der Einwirkung denkbar. Entweder bildet sich Jodwasserstoffsäure und der tertiäre Rest tritt mittelst des Sauerstoffatoms mit dem primären in Verbindung, indem ein gemischter Aether entsteht, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht würde:

$$(C_nH_{2n+1})_3\text{-CJ} + CH_3\text{-OH} =$$
$$(C_nH_{2n+1})_3\text{-C-O-}CH_3 + HJ$$

oder die Umsetzung verläuft in der Weise, dass das Jodatom den primären Rest aufsucht, indem es selbst durch die negative Hydroxylgruppe substituirt wird, dass also folgendes Bild anzunehmen wäre:

$$(C_nH_{2n+1})_3\text{-CJ} + CH_3\text{-OH} =$$
$$(C_nH_{2n+1})_3\text{-C-OH} + CH_3J.$$

Das Resultat meiner Versuche zeigt, dass die Umsetzung nahezu quantitativ im Sinne der zweiten Gleichung verläuft.

Um eine möglichst vollständige Umwandlung des Jodürs zu erzielen, wurde immer das doppelte Quantum der zur Umsetzung theoretisch nothwendigen Menge Methylalkohols zur Anwendung gebracht.

1. Einwirkung von Methylalkohol auf tertiäres Butyljodür.

100 g tertiäres Butyljodür wurden mit 34 g Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde die Reaktionsmasse der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei der Beginn des Siedens bei 37° eintrat.

Es gingen über:

1.	37°—50°	61 g
2.	50°—70°	40 g
3.	70°—90°	17 g
4.	90°—100°	10 g

Zu allen Fraktionen wurde Wasser gesetzt. Die beiden ersten Destillate schieden eine schwere, lichtbrechende Flüssigkeit ab, die den charakteristischen Geruch nach Methyljodür zeigte. Die vierte Fraktion gab ebenfalls eine schwere Schicht, die sich als unverändertes tertiäres Isobutyljodür erwies. Die dritte Fraktion löste sich fast vollständig in Wasser auf. Mit dieser wurden die Wasserschichten der drei anderen Destillate vereinigt und daraus das Gemenge von überschüssigem Methylalkohol und gebildetem Trimethylcarbinol durch Auflösen von reinem Kaliumkarbonat ausgeschieden. Die Alkohole wurden sodann, um sie von aufgelöstem Jod und Jodür zu befreien, mit verdünnter Natronlauge behandelt, getrocknet und fraktionirt. Die Masse begann bei 55° zu sieden. In der Nähe von 65° ging ein grosser Teil, nämlich der überschüssige Methylalkohol über. Bei weiterem Erhitzen stieg das Thermometer rasch bis in die Nähe von 80°, wo es

längere Zeit konstant blieb. Der hier aufgefangene Teil zeigte deutlich den Geruch nach Trimethylcarbinol. Dieses Destillat wurde mit Kaliumkarbonat und Baryumoxyd getrocknet und sehr oft rektifiziert, wobei zwischen den einzelnen Destillationen immer kleine Mengen Baryumoxyd zugesetzt wurden.

Obgleich ich dieses Reinigungs-Verfahren sehr oft wiederholte und das Produkt genau den verlangten Siedepunkt 82,5° zeigte, so konnte ich dennoch anfangs niemals das Hauptcharakteristikum des Trimethylcarbinols, seine Krystallisationsfähigkeit beobachten. Erst, nachdem ich die Masse lange Zeit über Baryumoxyd bei erniedrigter Temperatur stehen gelassen hatte, erstarrte sie in langen Nadeln.

Dieselben zeigten zwar einen Schmelzpunkt, der um einige Grade tiefer, als der verlangte (25°) lag, da aber die geringste Spur beigemengten Methylalkohols diese Differenz hervorbringen kann, so ist immerhin kein Zweifel, dass ich Trimethylcarbinol unter Händen hatte.

Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

I. 0,1355 g Subst. gab 0,1634 g H_2O u. 0,3225 g CO_2
II. 0,2301 „ „ „ 0,2795 „ „ „ 0,5379.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_4H_{10}O$		I.	II.
C =	64,86%	64,91	64,93
H =	13,51%	13,40	13,50
O =	21,63%	—	—
	100,00%		

Es war somit gelungen, die Anwesenheit von Trimethylcarbinol nachzuweisen. Es blieb jetzt noch übrig, die Existenz des Methyljodürs in der unteren Schicht zu konstatiren. Dieselbe zeigte ein Gewicht von 85 g, während die theoretische Menge des gebildeten Methyljodürs unter Beachtung der Thatsache, dass 10 g Butyljodür unverändert wieder gewonnen waren, nur 69.4 g hätte betragen sollen.

Der Gewichtsüberschuss rührte zweifelsohne von aufgelöstem Methylalkohol her.

Um nun das Methyljodür rein zu gewinnen, wurde es mit etwa der gleichen Menge Wasser versetzt und längere Zeit heftig geschüttelt und diese Operation 10—12 mal wiederholt. Erst dann erhielt ich nach oftmaliger Rectifikation des bei 44° siedenden und mit Chlorcalcium getrockneten Produktes zufriedenstellende analytische Resultate:

1,0787 g Subst. geben 1,7825 g Ag J

Berechnet	Gefunden
J = 89,43	89,29%

Somit war Methyljodür nachgewiesen.

2. Einwirkung von Methylalkohol auf tertiäres Amyljodür.

Es wurden wiederum 100 g Amyljodür mit 32 g (2 Mol.) Methylalkohol in Röhren eingeschmolzen und 2 Stunden lang auf 100—110° erhitzt.

Nach dem Oeffnen der Röhren wurde der Inhalt der fraktionirten Destillation unterworfen.

Es gingen über:

1.	40—55°	85 g
2.	55—75°	15 g
3.	75—105°	25 g

Die erste Fraktion gab mit Wasser eine schwere, stark nach Methyljodür riechende Schicht, während die zweite eine ganz geringe, die dritte jedoch eine recht bedeutende Menge eines Körpers abschied, der leichter als Wasser war und der den eigenthümlichen Geruch nach tertiärem Amylalkohol zeigte. Die untere Schicht, die ich für Methyljodür zu halten mich berechtigt glaubte, wog 80 g, während theoretisch nur 71,7 g hätten entstehen dürfen. Der aufgelöste Methylalkohol wurde durch sehr

häufiges Waschen entfernt, die Masse mit Chlorcalcium getrocknet und sorgfältig rektifizirt.

Der zwischen 42° und 45° übergehende Anteil wurde für sich mehrmals sorgfältig fraktionirt. Eine bei 44° aufgefangene Menge gab bei einer Jodbestimmung folgendes Resultat:

1,1177 g Subst. gab 1,8449 g Ag J

Berechnet für CH_3J	Gefunden
J = 89,43%	89,23%

Jene zwei oberen Schichten, die den Geruch nach Amylalkohol zeigten, wurden vereinigt, mit sehr verdünnter Natronlauge behandelt, gewaschen, mit Kaliumkarbonat und Baryumoxyd getrocknet und fraktionirt. Bei 50—60° ging etwas Methylalkohol über, das Thermometer stieg aber ziemlich rasch bis über 85°. Nach mehrmaliger Rektifikation des zwischen 85 und 105° siedenden Anteils gelang es mir eine beträchtliche Menge tertiären Amylalkohols vom Siedepunkte 102,5° abzuscheiden. Dasselbe gab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

I. 0,1601 g Subst. gab 0,1925 g H_2O u. 0,3987 g CO_2
II. 0,1173 „ „ „ 0,1426 „ „ „ 0,2941 „ „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_5H_{12}O$	I.	II.
C = 68,18	67,92	68,38
H = 13,64	13,35	13,51
O = 18,18	—	—
100,00		

Es ist somit nachgewiesen, dass die Einwirkung des Methylalkohols auf die hier untersuchten Alkyljodüre lediglich im Sinne der seinerzeit angeführten Gleichung verläuft, nur mit dem Unterschiede, dass bei tertiärem Butyljodür die Umsetzung nicht nur längere Zeit erfordert, sondern auch keine ganz vollständige ist, indem unter meinen Versuchsbedingungen circa 10% des angewandten

Jodürs unverändert zurückgewonnen wurden, während bei tertiärem Amyljodür in bedeutend kürzerer Zeit ein quantitativer Verlauf der Reaktion zu konstatiren ist.

III. Einwirkung von zusammengesetzten Aethern auf tertiäre Alkyljodüre.

Der dritte Teil meiner Untersuchungen war dem Studium der Einwirkung von zusammengesetzten Aethern auf tertiäres Butyl- und Amyljodür gewidmet. Hiebei wurde als Ester das Methylacetat gewählt und zwar aus denselben Gründen, die seinerzeit für Methylalkohol massgebend waren.

In Anbetracht der Resultate eben dieser Versuche mit Alkoholen konnte man wohl vermuten, dass auch in diesem Falle das Jodatom durch die Oxyacetylgruppe des Esters verdrängt werden würde, indem sich ein zusammengesetztes Aether mit einem tertiären Alkohol erst bildet, während zugleich als zweites Reaktionsprodukt primäres Alkyljodür auftritt. Der Vorgang würde sich also durch folgendes Bild veranschaulichen lassen:

$$(C_nH_{2n} + 1)_3\ CJ + CH_3OCH_3O =$$
$$(C_nH_{2n} + 1)_3\ COC_2H_3O + CH_3J$$

Zweifelsohne verläuft auch die Umsetzung im ersten Stadium des Prozesses in dieser Weise; es tritt aber auch zugleich noch eine secundäre Reaktion hinzu, welche die Produkte der primären teilweise wieder verändert.

Während ich mit ziemlich leichter Mühe Methyljodür in erheblicher Menge isoliren konnte, war es mir unmöglich, in der Reaktionsmasse die entsprechenden Ester nachzuweisen. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen *Menschutkin's* bei der Aetherification tertiärer Alkohole mittelst Essigsäure eine Dissociation des gebildeten Esters in Alkylen und Essigsäure eingetreten war.

Für das tertiäre Isobutyljodür hätten wir also folgende Umsetzungen anzunehmen:

1. $$CH_3\text{-}C(CH_3)_2J + CH_3O.CO.CH_3 = CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}O\text{-}CO.CH_3 + CH_3J$$

2. $$CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}O\text{-}CO.CH_3 = CH_3\text{-}C(=CH_2) + CH_3.CO\text{-}OH$$

Es gelang mir auch wirklich, wie aus dem Folgenden ersichtlich sein wird, in der Reaktionsmasse die Existenz von Alkylen und Essigsäure und zwar letztere in nahezu theoretischer Menge zu konstatiren.

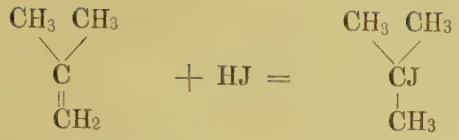
Um die Alkylene nachzuweisen, wurden dieselben durch Anlagerung von Jodwasserstoffsäure wieder in die entsprechenden tertiären Jodüre umgewandelt, die dann leicht abgeschieden werden konnten.

1. Einwirkung von Methylacetat auf tertiäres Isobutyljodür.

35 g tertiäres Isobutyljodür wurden mit 28 g Methylacetat (2 Molekule) 10 Stunden lang in zugeschmolzenen Glasröhren auf 110° erhitzt.

Um ein Entweichen von Butylen möglichst zu vermeiden, wurden die Röhren vor dem Oeffnen längere Zeit in eine Kältemischung gestellt.

Indem nach dem Oeffnen des Rohres die Reaktionsmasse vorsichtig bis circa 50° erwärmt wurde, destillirte alles Isobutylen und der grösste Teil des Methyljodürs über. Das Gemenge beider wurde direkt in stark rauchende Jodwasserstoffsäure geleitet, wodurch sich sofort tertiäres Isobutyljodür bildete.



Das Gemenge der Jodüre wurde mit Wasser von Jodwasserstoffsäure befreit und getrocknet. Durch vorsichtiges Fraktioniren gelang es mir, circa 10 gr zwischen 98—100° siedendes tertiäres Isobutyljodür zu gewinnen.

Eine Jodbestimmung gab folgendes Resultat:
0,8001 gr Substanz gab 1,0271 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
C_4H_9J	
69,02%	69,37%

Aus der bis 50° nicht übergegangenen Reaktionsmasse wurde mittelst Wasser ein Gemenge von unverändertem Butyljodür und gebildetem Methyljodür abgeschieden.

Es ergab sich, dass ungefähr 5 gr Isobutyljodür bei der Umsetzung keinen Antheil genommen hatten. Das hier durch fraktionirte Destillation gewonnene Methyljodür wurde mit dem mit Butylen übergegangenen Anteil vereinigt, wie früher sorgfältig gewaschen und rektifizirt. Der bei 44° siedende Anteil gab folgendes Analysenresultat:
1,2622 gr Substanz gab 2,0960 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
CH_3J	
89,43%	89,74%

Die stark sauer reagierende, freie Essigsäure enthaltende Wasserschicht wurde mit kohlensaurem Alkali neutralisirt, eventuell noch anwesendes Methylacetat durch schwaches Erwärmen entfernt und die ganze Masse auf ein Volumen von 500 cc gebracht. Hievon wurden mittelst der Pipette 100 cc abgestochen und daraus mit Silbernitrat ein Gemenge von Silberacetat und etwas Jodsilber abgeschieden.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte das Silberacetat leicht rein in den charakteristischen Nadeln erhalten werden. Die so aus 100 cc gewonnene Menge Silberacetat betrug 5,1 gr, oder aus 500 cc 25,5 gr, während die Theorie 27,2 gr verlangt unter Beachtung, dass 5 gr Isobutyljodür nicht in Reaktion getreten sind.

Die zur Analyse nothwendigen Silberbestimmungen wurden mittelst einer $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung gemacht.

1., 0,4360 gr Substanz gebrauchten 26,0 cc $^1/_{10}$ n Rhod.
2., 0,3764 gr „ „ 22,5 cc „ „

Berechnet für:	Gefunden:	
$AgC_2H_3O_2$	I.	II.
64,67%	64,41%	64,56%

2. Einwirkung von Methylacetat auf tertiäres Amyljodür.

60 gr Amyljodür wurden mit 45 gr Methylacetat (2 Molekule) 7 Stunden lang in zugeschmolzenen Glasröhren auf 110° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde die Reaktionsmasse auf 50° erwärmt und der bis dahin übergehende Anteil mit wässriger Jodwasserstoffsäure vermischt. Zur vollständigen Ueberführung des Amylens in tertiäres Amyljodür wurde noch gasförmige Jodwasserstoffsäure eingeleitet. Im Uebrigen wurde die Trennung der Reaktionsmasse in Methyljodür, Amylen, resp. tertiäres Amyljodür und Essigsäure in ganz derselben Weise vorgenommen, wie bei der Zersetzung des tertiären Isobutyljodürs.

Auch hierbei zeigte es sich, dass das ursprünglich angewandte Amyljodür bis auf eine ganz geringe Menge vollständig in Reaktion getreten war.

So erhielt ich:

1. 25 gr tertiäres Amyljodür aus Amylen und Jodwasserstoffsäure. Eine Jodbestimmung des bei 127,5 siedenden Anteils gab folgendes Resultat:

0,5240 gr Substanz gab 0,6227 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_{11}J$	
64,14%	64,22%

2. 38 gr Methyljodür.

1,0172 gr Substanz gab 1,6849 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
CH_3J	
89,43%	89,51%

3. 48 gr Silberacetat; während die Menge, die sich der Theorie nach hätte bilden müssen, 50,6 gr beträgt.

Silberbestimmungen gaben folgende Analysenresultate:

1., 0,4329 gr Substanz gab 0,3643 gr Ag_2Cl_2.

2., 0,5930 gr „ „ 0,5068 gr „

Berechnet für:	Gefunden:	
$AgC_2H_3O_2$	I.	II.
64,67%	64,68	64,32

Somit ist der Beweis erbracht, dass auch die Einwirkung von zusammengesetzten Aethern auf tertiäre Jodüre in der Weise verläuft, dass das Jodatom verhältnissmässig leicht durch die negative Oxyacetylgruppe verdrängt wird. Auch hier wiederholt sich die Thatsache, dass die Umsetzung mit tertiärem Amyljodür leichter und vollständiger vor sich geht, als diejenigen mit Butyljodür, indem ersteres fast vollständig umgewandelt wird, während von letzterem circa 15% unverändert bleiben.

Ueberblicken wir diese 3 Versuchsreihen, so können wir folgende Thatsachen constatiren:

1., Tertiäre Alkyljodüre sind ganz ausserordentlich leicht eines Austausches des Jodatoms gegen negative Ele-

mente oder Elementengruppen fähig, während sie positiven Radikalen gegenüber früheren Erfahrungen gemäss eine grosse Beständigkeit zeigen.

Primäre Alkyljodüre verhalten sich genau entgegengesetzt.

2., die Umsetzung erfolgt mit Wasser am raschesten und glattesten, mit Alkoholen schon etwas schwieriger, noch träger bei den zusammengesetzten Aethern.

3., das Jodatom im tertiären Amyljodür ist gegen negative Elementengruppen bedeutend leichter auswechselbar, als dasjenige in dem tertiären Isobutyljodür.